

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-014848

(43)Date of publication of application : 22.01.1999

(51)Int.Cl.

G02B 6/13

G02B 6/12

(21)Application number : 09-162831

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 19.06.1997

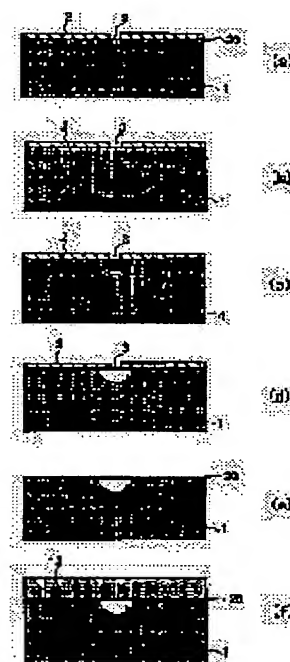
(72)Inventor : NAGATA SEIICHI
DOMOTO CHIAKI

(54) MANUFACTURE OF OPTICAL WAVEGUIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the manufacture of a plane type optical waveguide which uses crystalline silicon as a substrate and also uses a glassy material with a different refractive index.

SOLUTION: The manufacture of this optical waveguide includes a process for forming a mask layer 2 on one main surface of a crystalline silicon substrate 1 and selectively removing part of the mask layer 2, a process for forming a 1st porous zone selectively in the crystalline silicon substrate 1 starting with the part whether the mask layer 2 is removed, a process for forming a 2nd porous zone of pores relatively smaller than the pores of the 1st porous zone outside 1st porous zone, a process for introducing impurity elements or their compound into the 1st and/or 2nd porous zones, and a process for oxidizing the 1st and 2nd porous zones.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.08.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3457848

[Date of registration] 01.08.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-14848

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月22日

(51) Int.Cl.⁹

G 0 2 B 6/13
6/12

識別記号

F I

G 0 2 B 6/12

M
N

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平9-162831

(22) 出願日 平成9年(1997) 6月19日

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田烏羽殿町 6 番地

(72) 発明者 永田 清一

京都府相楽郡精華町光台 3 丁目 5 番地 京
セラ株式会社中央研究所内

(72) 発明者 堂本 千秋

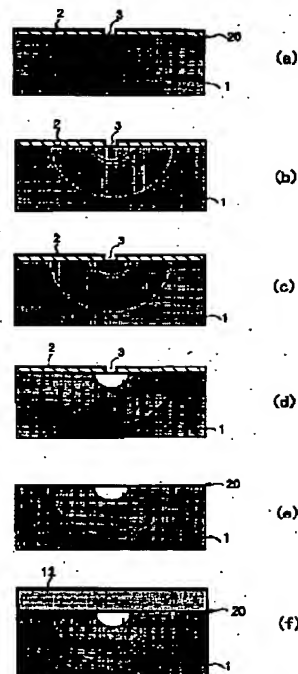
京都府相楽郡精華町光台 3 丁目 5 番地 京
セラ株式会社中央研究所内

(54) 【発明の名称】 光導波路の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 結晶質シリコンを基板とし、屈折率の異なるガラス質材料を用いた平面型光導波路の製造方法を提供する。

【解決手段】 結晶質シリコン基板 1 の一主面上にマスク層 2 を形成し、マスク層 2 の一部を選択除去する工程、マスク層 2 が除去された部分を起点として結晶質シリコン基板 1 内に選択的に第一の多孔質領域 4 を形成する工程、この第一の多孔質領域 4 の外側にこの多孔質領域 4 の細孔よりも相対的に小さな細孔で構成される第二の多孔質領域 5 を形成する工程、第一の多孔質領域 4 および/または第二の多孔質領域 5 に不純物元素またはその化合物を導入する工程、第一の多孔質領域 4 と第二の多孔質領域 5 を酸化する工程を有する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 結晶質シリコン基板の一主面上にマスク層を形成し、該マスク層の一部を選択除去する工程、該マスク層が除去された部分を起点として前記結晶質シリコン基板内に選択的に第一の多孔質領域を形成する工程、この第一の多孔質領域の外側にこの第一の多孔質領域の細孔よりも相対的に小さい細孔で構成される第二の多孔質領域を形成する工程、前記第一の多孔質領域および／または前記第二の多孔質領域に不純物元素またはその化合物を導入する工程、前記第一の多孔質領域と第二の多孔質領域を酸化する工程を有することを特徴とする光導波路の製造方法。

【請求項 2】 前記第一の多孔質領域の不純物元素の濃度が前記第二の多孔質領域の不純物元素の濃度よりも高いことを特徴とする請求項 1 に記載の光導波路の製造方法。

【請求項 3】 前記結晶質シリコン基板の所定領域を陽極化して前記第一の多孔質領域と第二の多孔質領域を形成すると共に、この陽極化成時の電流密度を変化させることによって、前記第一の多孔質領域と第二の多孔質領域の細孔径を変化させることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の光導波路の製造方法。

【請求項 4】 前記結晶質シリコン基板の所定領域を陽極化して前記第一の多孔質領域と第二の多孔質領域を形成すると共に、この陽極化成時の化成液の組成を変化させることによって、前記第一の多孔質領域と第二の多孔質領域の細孔径を変化させることを特徴とする請求項 1、請求項 2、又は請求項 3 に記載の光導波路の製造方法。

【請求項 5】 前記結晶質シリコン基板の所定領域を陽極化して前記第一の多孔質領域と第二の多孔質領域を形成すると共に、この陽極化成時の電流密度と化成液の組成を変化させることによって、前記第一の多孔質領域と第二の多孔質領域の細孔径を変化させることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の光導波路の製造方法。

【請求項 6】 前記第一の多孔質領域と第二の多孔質領域の多孔度が 50～65%であることを特徴とする請求項 1、請求項 2、請求項 3、請求項 4、又は請求項 5 に記載の光導波路の製造方法。

【請求項 7】 前記不純物元素が金属のアルコラートまたは金属のアルコラートを原料とした有機金属材料として導入されることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の光導波路の製造方法。

【請求項 8】 前記第一の多孔質領域に導入される不純物元素が、アルミニウム (Al)、ホウ素 (B)、バリウム (Ba)、ビスマス (Bi)、カルシウム (Ca)、カドミウム (Cd)、セリウム (Ce)、セシウム (Cs)、ジスプロシウム (Dy)、エルビウム (Er)、ユウロピウム (Eu)、ゲルマニウム (Ge)、

ハフニウム (Hf)、インジウム (In)、ランタン (La)、ルテチウム (Lu)、マグネシウム (Mg)、ニオブ (Nb)、隣 (P)、ルビジウム (Rb)、アンチモン (Sb)、サマリウム (Sm)、錫 (Sn)、ストロンチウム (Sr)、タンタル (Ta)、チタン (Ti)、タリウム (Tl)、イットリウム (Y)、イッテルビウム (Yb)、タングステン (W)、亜鉛 (Zn)、ジルコニウム (Zr) の群の一種または複数であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の光導波路の製造方法。

【請求項 9】 前記結晶質シリコン基板が比抵抗 0.1 Ω cm 以下の p 型伝導性を示すことを特徴とする請求項 1 に記載の光導波路の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は光導波路の製造方法に関し、詳しくは結晶質シリコンを基板とし、屈折率の異なるガラス質材料を用いた平面型光導波路の新規な製造方法を提供するものである。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】 高度情報通信社会のマルチメディア時代を迎えて光情報通信機器の社会的な需要は益々増加しており、光情報通信機器の根幹要素である光導波路の経済的で安価な製法が求められている。このような要請に対し、光導波路の機能開発は既に数多く検討されているが、工程が簡単で大量生産が可能な製造方法は未だ実現されておらず、結果として安価な機器の提供に至っていないのが現状である。

【0003】 以下、従来の技術と本発明が解決しようとする課題を述べる。各種光導波路のうち最も薄い膜厚で構成されるシングルモードの光を伝送する埋め込み型導波路でも、図 6 に示すように、厚さ t_1 が 20 μ m 程度の下部クラッド層 11、厚さが 10 μ m に近いコア層 10、厚さが 20 μ m 程度の上部クラッド層 12 が基板 1 上に形成される。これは相対的に屈折率の大きいコア層 10 を伝わる光が屈折率の小さいクラッド層 11、12 により効率よく閉じ込められなければならないという物理的要請と、コア層 10 とクラッド層 11、12 との間の屈折率の相違から定められる条件である。これらの層全体の膜厚 t_2 は 50 μ m 程度になり、謂ゆる半導体集積回路技術の概念からは極めて「厚い膜」である。

【0004】 しかるに、現状の光導波路の製造技術の多くは、半導体集積回路製造技術に基づいた方法を用いて製造されている。すなわち、成膜の基礎技術としては、スパッタリング法、化学的气相堆積 (CVD) 法などが主に用いられている。これらの方法は、成膜速度が遅くて製造に長時間を要するため、製造コストの低減が課題である。

【0005】 これを改善した「厚い膜」の高速堆積技術として、火炎堆積 (FHD) 法が提案されている。この

方法は酸水素炎の還元雰囲気下でテトラクロロシラン (SiCl_4) などの金属塩化物から二酸化シリコン (SiO_2) の粉末を基板上に堆積するものである。この方法は、粉末堆積であるために特殊なノウハウを要すること、また粉末を緻密化するために $1200 \sim 1300^\circ\text{C}$ の高温熱処理を必要とするなどの問題点が指摘されている。このような特殊なノウハウ、高温処理、さらには複雑な製造工程が安価な製品への障害となっている。

【0006】さらに、従来法による製品は基板とクラッド層やコア層を構成する二酸化シリコンなどから成る層間に大きな内部ストレスを包含している。つまり、基板上のガラス質を高温で軟化して緻密化することは、その高温状態で基板上のクラッド層やコア層となる厚いガラス質層に流動性を与えて緻密化することであり、高温状態では基板とガラス質層間の歪を開放し得る。

【0007】しかし、基板温度を常温まで降下させると、両者(シリコン基板と厚いガラス質層)の熱膨張係数の相違により大きな内部ストレスを内包することになる。したがって、基板はかなり大きく湾曲し、大規模且つ大面積の光集積回路を形成する上での障害となっている。すなわち、光回路を形成するチップは通常数 $\text{mm} \times$ 数十 mm と大型であり、この大型チップを安価に大量に生産するには大型シリコン基板を用いれば有利となるが、内部ストレスによる基板曲がりのために大型基板の使用が困難となり、3" 程度の小型のシリコン基板が用いられているのが現状である。

【0008】さらに、厚さ $10 \mu\text{m}$ に近い「厚い」コア層をエッチングしてリッジ型コア層 10 を形成するためにも、数 μm 程度の「厚い」エッチングマスク層を必要とする。そのマスク層にエッチング形状を決定するためのマスク層の選択除去にも多数の製造工程と長時間を必要とする。したがって、光導波路装置の製造コストの低減が図れない。

【0009】このような問題を回避する製造方法として、シリコン基板を弗酸 (HF) 溶液中で陽極化成することにより多孔質領域を形成し、この多孔質領域を酸化することにより光導波路を形成する方法が複数提案されている。

【0010】その一つは、British Telecom 社より出願された国際特許 W091/10931 号公報に開示された技術である。この公報記載の方法には、シリコン基板上に線状のドーピング領域を形成する第 1 のドーピング工程、ドーピング領域を多孔質化する第 1 の陽極化成工程、前記多孔質領域を窒化または酸窒化する第 1 の熱処理工程、シリコン基板全面にドーピングする第 2 のドーピング工程、第 2 のドーピング工程でドーピングした領域を多孔質化する第 2 の陽極化成工程、第 2 の陽極化成工程で作成された多孔質化した領域を酸化し、その後緻密化のために $1150^\circ\text{C} \times 10$ 分の第 2 の熱処理を行なう工程を有する製作方法が開示されている。本公報記載の方法は、単結晶シリ

コンへの二度のドーピング、二度の陽極化成、酸窒化と酸化工程をあわせた二度の熱処理工程など複雑で長い工程を必要とする。

【0011】また、学術文献として V. P. Bondarenko などによる 2 編の論文 Tech. Phys. Lett., Vol. 19, 463 (1993). および Microelectronic Engineering, Vol. 28, 447 (1995). がある。これらの論文に開示されている方法は、高濃度にホウ素 (B) をドーピングした p+ 型単結晶シリコン基板上に窒化シリコン膜 (Si_3N_4) を形成し、部分的にエッチングした窒化シリコン膜をマスクとしてシリコンを陽極化成により多孔質化する。その後、この多孔質化した領域を酸化して二酸化シリコンとし、さらにこの酸化温度より高温の 1150°C で 25 分間の緻密化処理を行うものである。この方法は簡単ではあるが、光伝搬の更なる低損失化に下記 2 点の課題を残している。第 1 はコア層とクラッド層とを構成するそれぞれの酸化膜の光学的性質と膜厚を自由に選べないことであり、第 2 はシリコン基板と光導波路のコア層との間に介在すべきクラッド層の光学的特性と膜厚を任意に選択できないことである。このクラッド層の実効膜厚を十分に厚くできない場合、コア層を伝搬する光エネルギーはシリコン基板に漏れだし、伝搬損失を低減できないという問題が発生する。

【0012】また、V. P. Bondarenko 等の上記後者の論文と同著者等の他の論文 J. Appl. Phys. Vol. 77, 2679 (1995) には、多孔質領域中に不純物として Er をドーピングし、これを酸化した場合の導波路の特性について言及している。しかしこれらの例では Er は多孔質領域の特定部分に選択的に導入されてはいない。

【0013】他に、多孔質領域を酸化した膜をクラッド層として用い、結晶質シリコン自体をコア層として用いる光導波路の製造法に関わる 2 件の特許が開示されている。その第 1 は米国特許公報第 4,927,781 号公報であり、第 2 は前記公報の CIP 出願による同第 5,057,022 号公報である。これらの公報記載の方法では、低濃度ドーピングシリコン基板上に、第 1 の高濃度ドーピング層、第 2 の低濃度ドーピング層をエピタキシャル成長させ、その後、第 2 の低濃度ドーピング層をエッチングにより部分的に残存させた後、第 1 の高濃度ドーピング層を陽極化成により多孔質化し、さらにこの多孔質化層を酸化する工程を有している。この方法も複雑な工程を必要とする。さらにこの方法では、屈折率が 3.5 と大きい結晶質シリコン自体をコア層とすることから、今後主流となるシングルモードの光導波路の形成に対してはコア層の断面寸法を極めて小さくしなければならず、光伝送路となる外部の光ファイバーとの接続に際しては大きなモード変換損失が発生する可能性が大きい。

【0014】多孔質領域は弗酸溶液中でシリコン (Si) を陽極として陽極酸化(以下化成という)することにより形成されるが、この際の重要なパラメータは、シ

リコン基板の比抵抗（電導型と伝導度）、化成液の弗酸濃度、化成電流密度である。この3つの化成パラメータの組合せにより、多孔質領域の多孔度を制御できることが知られている。

【0015】上記3つの化成パラメータの組み合わせと多孔度との関係について述べている論文として、R.Herino等によるJ.Electrochem.Soc., Vol.134, 1994(1987)がある。本論文ではシリコン基板として、p型、高濃度ドーパ型、高濃度ドーパn+型が用いられている。また化成液の弗酸濃度と電流密度への多孔度の依存性が調べられている。さらに幾つかの化成条件の組み合わせにより作成された多孔質領域の細孔径が調べられている。この論文中の高濃度ドーパ型基板に関する記述とFig. 3からFig. 7で述べられている化成条件（化成液の弗酸濃度と化成電流密度）と多孔質領域の多孔度との関係を図7および図8に示す。図7は、多孔度の化成電流密度依存性を、化成液の弗酸濃度をパラメータとして示したものである。図7中、黒四角の点線は弗酸濃度が15%の場合、黒三角の点線は弗酸濃度が20%の場合、黒丸の実線は弗酸濃度が25%の場合、黒四角の実線は弗酸濃度が35%の場合である。この図7から、化成液の弗酸濃度を一定とし、化成電流密度を大きくすれば多孔度は増加し、逆に電流密度を小さくすると多孔度は減少することがわかる。図8は、多孔度の弗酸濃度依存性を、化成電流密度をパラメータとして示したものである。図8中、黒丸の実線は電流密度が10mA/cm²の場合、黒四角の実線は電流密度が80mA/cm²の場合、黒四角の点線は電流密度が240mA/cm²の場合である。この図8から、同一化成電流密度のもとでは、化成液の弗酸濃度を減少すると多孔度は上がり、弗酸濃度を増加させると多孔度は減少することが分かる。

【0016】シリコン基板上に適切なマスク層を形成することにより多孔質領域を選択形成することが可能であることは良く知られている。このマスク層に関してはP. Steiner等による論文Thin Solid Films, Vol.255, 52(1995)に詳しく述べられている。即ち、使用するシリコン基板の特性に応じてマスク層として絶縁膜、金属膜、半導体膜を使用することができる。マスク層材料に何を選ぶかは、基板とマスク層、化成電解液との接触において、マスク開口部に如何に選択的に化成電流を流すかの技術的選択の問題である。

【0017】本発明者等は、このような従来技術をもとに種々実験を行うとともに、鋭意研究を重ねた結果、化成液の弗酸濃度と化成電流密度のパラメータを変化させてシリコン基板を連続的に化成すると、シリコン基板内に細孔径が異なる複数の領域を隣接して設けることができるとともに、必要な不純物を特定の細孔径を有する多孔質領域のみに選択的に導入できることを知見した。

【0018】したがって、本発明はこのような知見にも

とづいて為されたものであり、基本的には受動デバイスであるが、さらに工夫次第では能動的なデバイスともなり、光集積回路や光伝送システムの根幹要素である光導波路を単純な工程で安価に再現性良く製造できる方法を提供することを目的とするものである。

【0019】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明に係る光導波路の製造方法では、結晶質シリコン基板の一主面上にマスク層を形成し、該マスク層の一部を選択除去する工程、該マスク層が除去された部分を起点として前記結晶質シリコン基板内に選択的に第一の多孔質領域を形成する工程、この第一の多孔質領域の外側にこの第一の多孔質領域の細孔よりも相対的に小さな細孔で構成される第二の多孔質領域を形成する工程、前記第一の多孔質領域および／または前記第二の多孔質領域に不純物元素またはその化合物を導入する工程、前記第一の多孔質領域と第二の多孔質領域を酸化する工程を有するものである。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明を添付図面に基づいて詳細に説明する。図1は本発明に係る光導波路の製造方法の一実施形態を示す工程図である。まず、シリコン基板1の一主面20上にマスク層2を堆積し、その一部を除去したマスクを形成する（図1(a)）。この基板1としては、ホウ素(B)等が高濃度にドーパされた比抵抗約0.1Ωcm以下のp+型シリコン基板が用いられる。この基板1が前記したp+型以外の場合は、多孔質領域を形成する際に多孔度と細孔径を精密に制御しにくくなって不適である。また、シリコン基板の比抵抗が0.1Ωcm以上の場合は、化成処理時の電流密度が局所的になって、均一な領域を多孔質化することが困難となって不適である。

【0021】マスク層2としては、プラズマCVD法などで作成された0.3μm程度の窒化シリコン(SiN_x)等の絶縁膜を用いることができる。この絶縁膜2には所定幅の開口部3が通常のフォトリソグラフィにより形成される（図1(a)）。

【0022】次に、結晶質シリコン基板1の一主面を陽極として弗酸(HF)溶液により陽極化成し、シリコン基板1内にマスクの開口部3を中心として第一の多孔質領域4を形成する。その後、化成電流密度、および／または化成液中の弗酸濃度を変化させて第二の多孔質領域5を形成する（図1(b)）。本発明で形成される第一の多孔質領域4と第二の多孔質領域5は、文字通り「多孔質」であり、ナノメータ(nm)サイズのシリコン結晶よりなる細線部と、同程度のサイズの直径を有する細孔部（シリコン原子が除去された部分）から構成される。第一の多孔質領域4と第二の多孔質領域5は「多孔度」と「細孔径」により特徴付けられる。「多孔度」は多孔質領域の体積中に占める空孔部の体積率を%で示

す。また、「細孔径」とはナノメートルサイズの細孔の直径を意味する。第一の多孔質領域4および第二の多孔質領域5ともに多孔度は例えば55%となるように、また細孔径は例えば20~55Åの範囲内で第一の多孔質領域4で大きく、且つ第二の多孔質領域5で相対的に小さくなるように、化成電流密度と化成液の弗酸濃度を制御して形成される。本発明では、使用する弗酸濃度の上限は特に限定されないが、通常工業的に供給される上限濃度（現状では約50%）までは当然利用できる範囲となる。また、化成電流密度は、従来の報告では約240mA/cm²程度までである。しかし、高濃度弗酸を用い、且つ多孔度を55%という高い値に制御する必要性から、従来程度の低電流密度領域（数十mA/cm²）から従来の上限を遙かに超える高化成電流密度領域（数十A/cm²）まで制御の対象とする。

【0023】図2に、従来例をもとに本発明者等が知見した化成電流密度と化成液の弗酸濃度とをパラメータとした場合の細孔径と多孔度との関係を示す。図2中、左側の黒菱印、黒四角印、黒丸印は、弗酸濃度が25%で化成電流密度が10mAの場合の細孔径分布の半値幅の下方値、平均値、半値幅の上方値をそれぞれ示す。略中央部の黒菱印、黒四角印、黒丸印は、化成液の弗酸濃度が25%で化成電流密度が80mAの場合を示し、右側の黒菱印、黒四角印、黒丸印は、化成液の弗酸濃度が25%で化成電流密度が240mAの場合を示す。それぞれの電流密度における黒菱印と黒丸印との間が細孔径の半値幅の分布域である。化成液の弗酸濃度が10%で化成電流密度が10mAの場合は、多孔度は約67%となり、細孔径の分布の幅は52~75Åとなる。さらに、中央部下よりの黒楕円は化成液の弗酸濃度が35%で化成電流密度が240mAの場合を示し、細孔径の分布の幅は1Å程度である。この図2から明らかなように、化成電流密度が一定の場合、化成液の弗酸濃度が減少すると細孔径は大きくなり、逆に弗酸濃度を増加させると細孔径は小さくなる。化成液の弗酸濃度が同一のときは、電流密度を増加させると細孔径は大きくなり、電流密度を減少させると細孔径は小さくなる。また、極めて特徴的なこととして、低濃度弗酸の化成液を用いる場合、細孔径は広い幅にわたって分布しているが、弗酸濃度を増加させるに従って分布の幅は小さくなる。つまり、図2に示すように、弗酸濃度を10%から25%に増加させると細孔径の分布の幅は明らかに小さくなっている。さらに、35%濃度の弗酸化液を用いて240mA/cm²の電流密度で化成された例（中央部下よりの黒楕円印）では、細孔径は約34Åであり、その分布の幅は約1Å程度の狭い領域に集中している。したがって、弗酸濃度を10%、25%、35%と増加させるにつれて同一化成電流密度のもとでは多孔度、細孔径ともに減少し、さらに顕著なこととして細孔径の分布の幅が大きく減少することがわかる。細孔径の分布の幅が小さいとい

うことは多孔度、細孔径ともに極めて均一な多孔質領域が形成されることになる。多孔度と細孔径の化成条件

（化成電流密度と化成液の弗酸濃度）依存性についての定性的傾向は、化成液の弗酸濃度を増加させると細孔径はより小さくなり、その分布の幅もまたより小さくなること、すなわち高濃度弗酸化液を用いるほど多孔度と細孔径とをより均質に形成できることである。上記のように、弗酸濃度と化成電流密度との組み合わせにより均一な細孔径を、期待する任意の値に制御することができ

【0024】細孔径の絶対値は、ドーピングを行う対象である不純物材料の分子状態、イオン状態、原子状態等による物理的大きさにより定まる適切な値に制御する。第1の多孔質領域4の細孔径は後述するように各種の状態にある不純物材料より大きく、第2の多孔質領域5の細孔径はこの不純物材料より小さくなるように制御すればよい。

【0025】次に、図1(b)に示すように、第一の多孔質領域4の細孔内に所望の不純物元素を含んだ不純物物質を選択的に導入する。（不純物の選択導入部を図1(c)中に6で示す）。このような第一の多孔質領域4の細孔中に不純物を導入する場合、不純物濃度は第一の多孔質領域4の細孔径に大きく依存することを本発明者らは見出した。不純物導入手段として、導入すべき不純物元素を構成原子とする金属有機物分子を用いる場合、下記実施例で示すように細孔径がある一定値以下であれば不純物は導入されず、細孔径がある値以上であれば不純物を導入できる。これを利用して多孔質領域の特定の領域のみに選択的に不純物を導入する。このことは多孔質領域に不純物を導入する際に、細孔自体が分子フルイ的に作用していることを示唆している。細孔の分子フルイ的作用を効果的に活用するには細孔径を均一に制御することが非常に重要となる。この不純物元素の導入法としては良く知られたスピノングラス法、スピノングラス法に用いられる液中への基板の浸漬法、CVD法、蒸着法、スパッタリング法、所望の金属イオンを含有する電解液中への浸漬法などを利用できる。

【0026】導入可能な不純物元素としては、その元素の酸化物が純粋な二酸化シリコン膜の屈折率に比べて大きいものか、二酸化シリコン膜に溶融して屈折率を増加させるものであればよい。このような元素として、以下の元素物質の酸化物の単独または複合導入が可能である。すなわち、二酸化シリコン膜の屈折率を増加するための金属元素として、アルミニウム(Al)、バリウム(Ba)、ビスマス(Bi)、カルシウム(Ca)、カドミウム(Cd)、セリウム(Ce)、セシウム(Cs)、ジスプロシウム(Dy)、エルビウム(Er)、ユウロピウム(Eu)、ゲルマニウム(Ge)、ハフニウム(弗酸)、インジウム(In)、ランタン(La)、ルテチウム(Lu)、マグネシウム(Mg)、ニ

オブ (Nb)、隣 (P)、ルビジウム (Rb)、アンチモン (Sb)、サマリウム (Sm)、錫 (Sn)、ストロンチウム (Sr)、タンタル (Ta)、チタン (Ti)、タリウム (Tl)、イットリウム (Y)、イッテルビウム (Yb)、タングステン (W)、亜鉛 (Zn)、ジルコニウム (Zr) の群の一種または複数の元素の複合導入が可能である。

【0027】また、二酸化シリコン膜の屈折率を小さくする不純物を第一の多孔質領域 4 と第二の多孔質領域 5 の全域に導入し、さらに屈折率を増加させる不純物を第一の多孔質領域 4 のみに導入することもできる。屈折率を減少させる不純物としては、ホウ素 (B) やフッ素 (F) などが有効である。

【0028】したがって、多孔質領域を酸化して光導波路を形成する場合、図 2 に例示するように多孔度を 55% 近傍に制御し、且つ例えば 20~55 Å の範囲内で細孔径が大きい第 1 の多孔質領域 4 と相対的に小さい第 2 の多孔質領域 5 を形成する。屈折率増加用の不純物のみを用いる場合は、第 1 の多孔質領域 4 に選択的に不純物のドーピングを行い、第 1 の多孔質領域 4 をコア領域とし、第 2 の多孔質領域 5 をクラッド領域とすればよい。他方、コア部、クラッド部ともに屈折率を制御する場合には、第 2 の多孔質領域の細孔をも通過できる不純物元素の状態、例えば電解液中のイオンによるメッキ法、を用いて多孔質の領域 4、5 とともに第 1 の不純物をドーピングし、その後第 2 の多孔質領域に第 2 の不純物を選択ドーピングすることができる。

【0029】その後、酸素を含有する雰囲気中で熱処理を施し、第一の多孔質領域 4 と第二の多孔質領域 5 を酸化して二酸化シリコンの領域 10、11 に変換する (図 1 (d))。多孔質領域の酸化は、その厚さに拘らず比較的低温且つ短時間で完了する。例えば 100 μm 程度の厚みの多孔質領域でも水蒸気を含む酸素雰囲気中では 1000℃×1 時間程度で完了する。不純物が予め導入された領域 10 は、当該不純物の酸化物の屈折率と不純物濃度に依存して屈折率が増加する。この屈折率が増加した領域 10 が光導波路のコア部となり、不純物が導入されていないか、または導入程度が小さい領域 11 が光導波路のクラッド部となる。第二の多孔質領域 5 の外周部は単結晶シリコン 1 であり、上記熱処理工程でも多孔質領域ほど大きな化学的および物理的影響を受けない。

【0030】シリコンを酸化して二酸化シリコン (SiO₂) とすると、体積が約 1.88 倍に増加する。したがって、多孔質領域の多孔度を 55% とすると、酸化後の体積変動はなくなる。多孔度が 55% より小さいと、酸化により体積が膨張し酸化膜には圧縮応力が基板には引張応力が働く。逆に多孔度が 55% より大きいと、酸化・溶融後の SiO₂ の体積は収縮する。下記実施例で示すような選択化成の場合、多孔質シリコン酸化溶融後の酸化膜と基板との間の応力による基板曲がりとの関係

から、実用上の多孔度は 50~65% の範囲で制御することが望ましい。さらに厳密には多孔度を 54~62% の範囲で制御すれば基板 1 の曲がりを殆どゼロとすることができる。

【0031】続いてマスク層 2 を除去する (図 1 (e))。その後、必要に応じて上部クラッド層 12 を形成すれば光導波路が完成する (図 1 (f))。上部クラッド層 12 は必ずしも必要ではなく、無くて良い場合もある。

【0032】図 1 (a)~(f) の工程図が示すように、コア部 10 とクラッド部 11 の上面は結晶質シリコン基板 1 の主面 20 と同一面にある。主面 20 上には絶縁膜 2 が一旦形成されるが、図 1 (e) では除去されている。すなわち、主面 20 は重大な加工を受けることなく最初の状態を保持する。その主面 20 にコア部 10 と下部クラッド部 11 の上面が接している。このことは光集積回路実装時、精密な位置合わせを要する光ファイバー (不図示) との接続に於いて、主面 20 をそのまま基準面として活用できるという有利性を持つことになる。

【0033】このことは図 1 (f) に示す本発明品と図 6 に示す従来の光導波路の構成を詳細に比較すれば明らかになる。本発明の導波路では、最初のシリコン基板面 20 と同一面にコア部 10 と下部クラッド部 11 の上面が接している。一方、従来の導波路では、最初のシリコン基板面 20 より約 20 μm もの厚さがある厚い下部クラッド層 11 の上にコア層 10 が位置する。コア層 10 の位置を最初の基板面 20 の位置からサブ μm の位置精度で精密に規定するために、下部クラッド層 11 を形成した後に精密研磨を行い下部クラッド層 11 を規定の厚みに形成した後、コア層 10 を形成しなければならない。一方、本発明の方法ではコア部 10 とクラッド層 11 の上面が最初の基板面 20 に接している。このことにより、光ファイバー (不図示) とのサブ μm の精密接続における本発明品の有利さがわかる。

【0034】

【実施例】

—実施例 1—

図 1 を参照しながら第 1 の実施例を説明する。ホウ素 (B) がドーピングされた比抵抗 0.01 Ωcm の p⁺ 型シリコン基板 1 の (100) 面 20 上にプラズマ CVD 法により窒化シリコン膜 2 を 0.3 μm 堆積してフォトリソエッチングにより 6 μm 幅の開開口部 3 を直線状に形成した (図 1 (a))。次に、エタノールを添加した弗酸濃度 25% の電解液を用いて 156 mA/cm² の電流密度で暗中で陽極化成して第一の多孔質領域 4 を形成した (図 1 (b))。続いて弗酸濃度 35% の電解液を用い電流密度 350 mA/cm² で第二の多孔質領域 5 を形成した。ここに電流密度とは図 1 の化成先端部における電流密度である。図 1 のような構成では化成先端部の面

積は化成進行とともに増大するため、化成電流そのものは化成先端部の面積に比例するように時間とともに増大させた。

【0035】上記のように制御することにより、多孔度は第1の多孔質領域4と第2の多孔質領域5ともに約55%と等しく、細孔径は第1の多孔質領域4で大きく(約43Å)、第2の多孔質領域5では小さく(約35Å)することができた。

【0036】前記第1の多孔質領域4と第2の多孔質領域5が選択的に形成された結晶質シリコン基板1を乾燥酸素雰囲気により300℃で約1時間熱処理した後、Ti金属元素のアルコラートを原料とした有機金属材料の液に基板1を浸漬した。基板1を取り出した後、基板1表面に付着した液を溶解除去した。その後、通常の熱処理工程により有機金属材料中の有機物成分を分解除去した。このような簡単な工程で第1の多孔質領域4の細孔内に不純物元素であるTiを選択的に導入できた。Tiが選択的に導入された領域を図1(c)に6で示す。続いて、前記試料を酸化炉に挿入し、ウエットO₂ 雰囲気中900℃で1時間酸化した。続いて同様のウエットO₂ 雰囲気中1150℃に昇温し、2時間の熱処理により酸化領域を溶融すると、図1(c)の多孔質領域6、5は、それぞれ図1(d)の二酸化シリコン領域10、11に変換された。

【0037】次に、CF₄とO₂を混合したガスを用いたプラズマエッチングにより表面に残存するSiNxのマスクをエッチング除去した。(図1(e))

上記のように作成した試料(図1(e)の状態)を導波路方向に平行に長さ40mmに切断した。両端面を研磨後、1.55μmの赤外レーザー光を透過させ、そのNFP(Near Field Pattern)を測定した。その結果を図3に示す。

【0038】図3(a)は基板1の主面に平行な方向の透過光強度分布であり、図3(b)は基板1の主面に垂直な方向の同強度分布であり、図3(c)は導波光の等強度パターンである。図3は、光が明らかにシングルモードで透過していることを示している。さらに再確認のために入射側のファイバーの位置を導波路に対して僅かに上下左右にずらしたが、NFP形状には基本的な変化は無く、光はシングルモードで伝送していることが確認できた。図3(c)の透過光の強度パターンにおいて、光の強度分布の基板1の内部側への広がりとは基板1の表面側への広がりには差が見られる。これは本透過実験に用いた試料には上部クラッド層が設けられていないために、コア領域の表面側で大きな屈折率差が有ることに起因するものである。表面に上部クラッド層を設ければ等強度分布はほぼ同心円状になることが容易に予想される。

【0039】—実施例2—

開口幅を1.0μmから6.0μmまで0.5μm間隔

で変化させたマスクパターン2を形成し、実施例1とほぼ同一条件で第一の多孔質領域4と第二の多孔質領域5を形成し、その他の条件は総て実施例1と同一の処理を行った試料を作成し、実施例1と同様にNFPを測定した。

【0040】導波光のスポット径として、ピーク強度の1/e²に相当する強度での幅と定義し、この幅のマスク開口幅依存性を図4に示す。図4中、点線は水平方向のスポット径の1/e²値の幅を示し、実線は垂直方向のスポット径の1/e²値の幅を示す。開口幅を5μm以上で形成した導波路にはシングルモード光が伝搬し、スポット径はほぼ一定であった。開口幅を4μm以下で形成した導波路では光閉じこめが充分でなく、透過光には導波光成分と放射光成分が含まれていた。また、開口幅を4μm以下で形成した光導波路では、光スポットの幅は開口幅の減少とともに増大し、放射光成分の存在を示していた。

【0041】—実施例3—

実施例1と同一条件で第一の多孔質領域4と第二の多孔質領域5を形成後、Tiの有機金属濃度を実施例1、実施例2で用いた濃度より1/3に希釈した液に浸漬した。その後の酸化・溶融条件は実施例1と同様とした試料を作成した。導波路方向に平行に長さ20mmに切断後、両端面を研磨した。

【0042】実施例1と同様の方法でNFPを測定した。透過光は導波光と放射光の両成分を有するマルチモードで構成されることが確認された。

【0043】このことはコア部に導入されたTi濃度が少ないため、コアとなるべき領域とクラッド部となるべき領域との間で十分な屈折率差が無く、光閉じこめ効果が充分えられなかったものと解釈できる。

【0044】—比較例1—

多孔度を58%とする条件で陽極化成を行い、化成領域の大きさは実施例1と同一とした。この試料にはTiの有機金属を添加せずに酸化、溶融を行って、透過光を測定したところ、光は導波路のほぼ全面に拡散して透過していた。

【0045】本比較例では、屈折率増加用不純物であるTiを全く添加しなかった。不純物を添加していない点で、構成的には従来技術で述べたV.P.Bondarenko等の論文Tech.Phys.Lett.Vol.19(1993)46と殆ど同一のものである。

【0046】—基板の撓みと導波路断面形状の観測—
SiO₂から成る図1(d)のクラッド部11を有する約50μm幅の導波路が1mmピッチで形成された試料(上部クラッドを形成せず)の撓みを観察した。初期の多孔度が50%未満のものでは導波路を形成した方向に基板の撓みが認められた。初期の多孔度が50%以上のものでは、大きな基板の撓みは観察されなかった。一方、初期の多孔度が65%以上のものでは、基板1の撓

みは観察されないが、図 1 (d) の SiO_2 部の体積収縮が激しく、充分な光導波路形成は不可能であった。以上より、酸化後の体積収縮と膨張を考慮すると、多孔度は 50%以上 65%未満が望ましい。さらに厳密には多孔度は 54%以上 62%未満に制御することが好適である。

【0047】—実施例 4—

以上の実施例と比較例では、シリコン基板 1 の一主面にマスク 2 を形成し、基板 1 の一主面の一部を選択化成することにより、断面が半円状の導波路を形成した例を述べた。

【0048】以下では、基板 1 の一主面全面を層状に化成した場合の化成条件とドーピング濃度分布との関係を基礎的に検討した結果を述べる。

【0049】表 1 に化成条件を総括して示す。最左欄より、基板番号、基板比抵抗 ρ ($\text{m}\Omega\text{cm}$)、使用化成液の弗酸 (FH) 濃度 (%)、化成電流密度 (mA/cm^2)、化成時間 (秒)、化成に用いた総電荷 (Asec/cm^2) を示す。

【0050】

【表 1】

基板 番号	ρ $\text{m}\Omega\text{cm}$	HF 濃度 %	電流密度	化成時間	$J \times t$ Asec/cm^2	総電荷
		C1	C2	mA:1 mA:2	$t1:\text{s.}$ $t2:\text{s.}$	
a	10.41	25		114	316	36.00
b	10.55	25		156	231	36.00
c	10.84	25		240	150	36.00
d	11.72			240	150	36.00
e	11.75			240	150	36.00
f	11.75			240	150	36.00
g	11.78			240	150	36.00
h	11.16			156	240	36.00
i	11.42			156	240	36.00
j	11.46			156	240	36.00

【0051】試料番号 a、b、c では化成液の弗酸濃度を 25% で一定とし、化成電流密度を変えている。試料番号 c、d、e、f、g では化成電流密度を $240\text{mA}/\text{cm}^2$ で一定とし、化成液の弗酸濃度を変えている。また、試料番号 h、i、j では化成条件を変えて連続した二層の多孔質層を形成した。最初の多孔質層 (上層側) の化成条件は試料番号 h、i、j の 3 試料とも、弗酸濃度 25%、化成電流密度 $156\text{mA}/\text{cm}^2$ で一定とした。二番目の多孔質層 (下層側) の化成には、弗酸濃度を 30%、35%、40% とそれぞれ変更し、電流密度は $240\text{mA}/\text{cm}^2$ で一定とした。

【0052】表 1 の条件で多孔質層が形成されたこれらの試料を、乾燥酸素雰囲気中 300°C で一時間の熱処理を行った。その後、総ての試料につき、実施例 1 で述べた Ti の有機化合物を同一条件でスピコートした。その後熱処理をして有機物成分を分解除去した。

【0053】前記した一連の試料につき X 線マイクロ分析により、表面から内部に向かって Ti の濃度分布を測定した。その結果を図 5 (a)、(b)、(c) に示す。図 5 中の濃度分布曲線番号 a ~ i は表 1 の基板の試料番号と同じ番号を用いている。縦軸は Ti 特性 X 線の計数量を示し、Ti 濃度に比例した量である。横軸は試料表面からの距離で、左端が試料表面、右側が試料内部への距離を表す。図 5 (a)、(b) の横軸上の矢印は、多孔質層と基板 1 との界面を示す。同図 (c) の横軸上の左側矢印は上層側の多孔質層と下層側の多孔質層との界面 (表面より約 $9.8\mu\text{m}$) を、横軸上の右側矢印は下層側の多孔質層と基板との界面 (表面より約 $37\mu\text{m}$) をそれぞれ示す。

【0054】図 5 (a) より、化成液の弗酸濃度を同一とした場合、化成電流密度が大きいとき、Ti は試料深く導入されている (試料: c) が、化成電流密度を小さくすると、Ti の内部への導入量が減少している (試料: a)。

【0055】また、図 5 (b) には化成電流密度を一定とし、弗酸濃度を変化させた場合の Ti の分布を示す。相対的に低濃度弗酸液を用いた試料 (試料: c) では Ti は内部深く導入されているが、化成液の弗酸濃度を高くするほど Ti の内部への導入が阻止されている。すなわち、化成液の弗酸濃度を 25%、30%、35%、40%、46% と増加させるにつれ多孔質層内部への Ti の導入深さ、導入量共に減少する。46% の弗酸化成液を用いて作成された試料番号 g では Ti は表面のみに存在し多孔質層内部には全く導入されていない。

【0056】さらに、図 5 (c) に示すように、上層側の多孔質層を同一条件で形成した場合、下層側多孔質層の形成を高濃度弗酸を用いて行う程、上層側多孔質層への Ti ドーピングの選択性が優れてくることがわかる。

【0057】図 5 と図 2、図 7、図 8 を比較すると、化成条件と多孔度との関係、さらには不純物である Ti 有機物分子を多孔質層内にドーピングする際の細孔径制御の重要さがわかる。図 5 は、多孔質層中への不純物の選択ドーピングが細孔径の制御により可能になることを初めて指摘したものである。本発明の基本思想の第一は、細孔径を二つの多孔質領域で異ならせることにより、一方の多孔質領域に選択的に不純物を導入することである。多孔質領域を酸化せずにそのまま使用するような用途には、細孔径と導入する不純物分子の大きさを比

較すればよく、多孔度に特に注目する必要はない。第二の場合として、本発明目的のように多孔質領域を酸化して用いる場合には、酸化前後の体積変動も重要課題となる。酸化前後の体積変化を最小とするためには多孔度を 55% 近傍に制御し、かつ不純物の選択ドーピングのために細孔径を異ならせる必要がある。本発明はこの両条件を同時に満たす方法をも初めて指摘したものである。

【0058】このように、本発明では、多孔質領域を酸化して光導波路を形成する場合、多孔度を 55% 近傍に制御し、且つ細孔径が特定範囲の第一の多孔質領域 4 と細孔径が相対的に小さい第二の多孔質領域 5 を形成し、第一の多孔質領域 4 に選択的に不純物のドーピングを行い、第一の多孔質領域 4 をコア形成領域とし、第二の多孔質領域 5 をクラッド形成領域とするものである。細孔径の絶対値はドーピングを行う対象である不純物材料の分子状態、イオン状態、原子状態等による物理的大きさにより定まる適切な値に制御する。第一の多孔質領域の細孔径は前記した各種の状態にある不純物材料より大きく、第二の多孔質領域の細孔径は不純物材料より小さく制御すればよい。したがって、本発明によれば、極めて簡単な製造工程により光導波路を形成できる。実施例 1 により本発明の方法で作成した光導波路でシングルモード光の透過を確認できた。

【0059】実施例 1、2、3 では限られた条件の下での第一の多孔質領域 4 と第二の多孔質領域 5 の形成条件、さらには不純物の選択ドーピングと開口幅の関係を述べた。また、実施例 4 では、複数の多孔質領域に於いて、細孔径の差を利用した簡単な不純物の選択ドーピング方法と多孔度をある一定値に制御し、且つ細孔径を異ならせる複層の多孔質領域の形成方法、および選択ドーピング方法等が開示された。化成電流密度、化成液の弗酸濃度を化成進行と共に必要に応じて連続的に変化させることも本発明の思想の範囲である。本発明は、上述した実施例の範囲にとどまらず、基本的考え方を同一とする用途には普遍的に適用されるものである。

【0060】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、結晶質シリコン基板の一主面上にマスク層を形成し、該マスク層の一部を選択除去する工程、該マスク層が除去された部分を起点として前記結晶質シリコン基板内に選択的に第一の多孔質領域を形成する工程、この第一の多孔質領

域の外側にこの第一の多孔質領域の細孔よりも相対的に大きな細孔で構成される第二の多孔質領域を形成する工程、前記第一の多孔質領域および／または前記第二の多孔質領域に不純物元素またはその化合物を導入する工程、前記第一の多孔質領域と第二の多孔質領域を酸化する工程を有することから、極めて簡単に光導波路を製造することができる。

【0061】従って、本発明は従来法に比べて以下の効果を有する。第 1 に工程が単純で短い。第 2 に基本工程がウエット工程であり、必要設備がピーカースケールで設備コストが安い。第 3 に真に必要な部分のみを直接加工し、他の部分を加工しないことから、コア層の表面は基板の最初の表面にあり、光集積回路、シリコンプラットフォームとして、ファイバーとの接続を考えたとき、接続基準面をシリコン基板の最初の表面に規定できる有利さを持つ。第 4 に基板のソリ、曲りが小さいため大型のシリコン基板を使用できる。第 1 ～ 第 4 の特長により光集積回路を安価且つ大量に供給できる。また、第 4 の特長は簡易に高精度の光ファイバ網との接続法を提供し、光通信網確立に資するところ大である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明に係る光導波路の製造方法の一実施形態を示す工程図である。

【図 2】本発明の光導波路の形成方法における細孔径と多孔度の化成条件依存性を示す図である。

【図 3】本発明の実施例 1 に係る光導波路から射出する光の強度分布を示す図である。

【図 4】本発明の実施例 2 に係る光導波路から射出する光強度分布の幅を示す図である。

【図 5】本発明の実施例 3 に関わる T i 濃度分布を示す図である。

【図 6】従来の光導波路を示す図である。

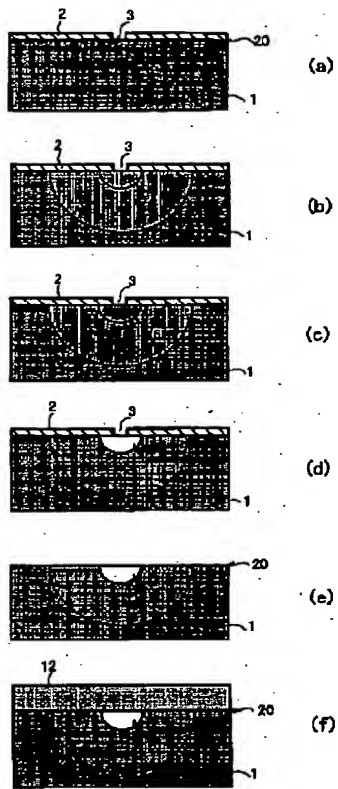
【図 7】多孔度の弗酸濃度依存性を示す図である。

【図 8】多孔度の化成電流密度依存性を示す図である。

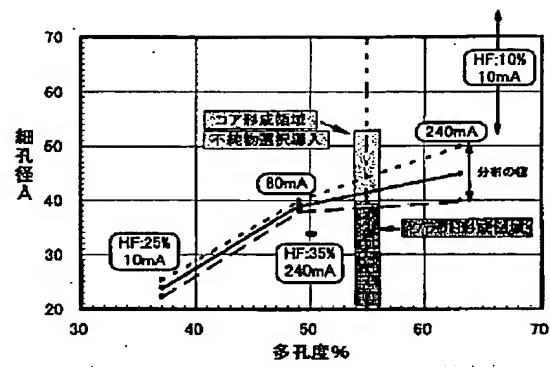
【符号の説明】

1：シリコン基板、2：マスク層、3：マスク開口部、4：第一の多孔質領域、5：第二の多孔質領域、6：不純物が選択ドーピングされた多孔質領域、10：不純物が選択ドーピングされた SiO₂ 領域（コア領域）、11：不純物ドーピング濃度の少ない SiO₂ 領域、12：上部クラッド領域、20：シリコン基板の最初の表面層

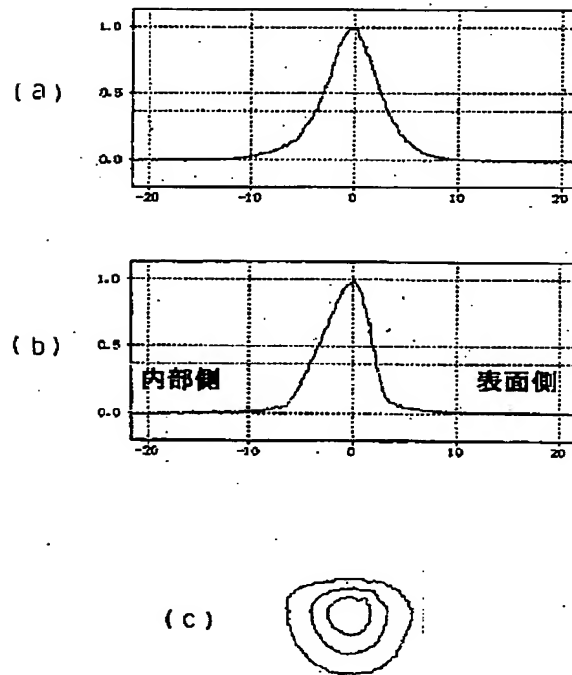
【図 1】



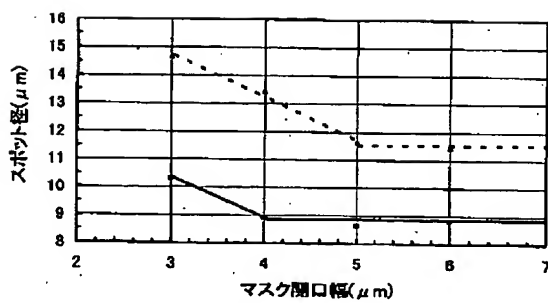
【図 2】



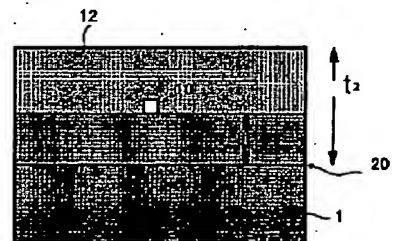
【図 3】



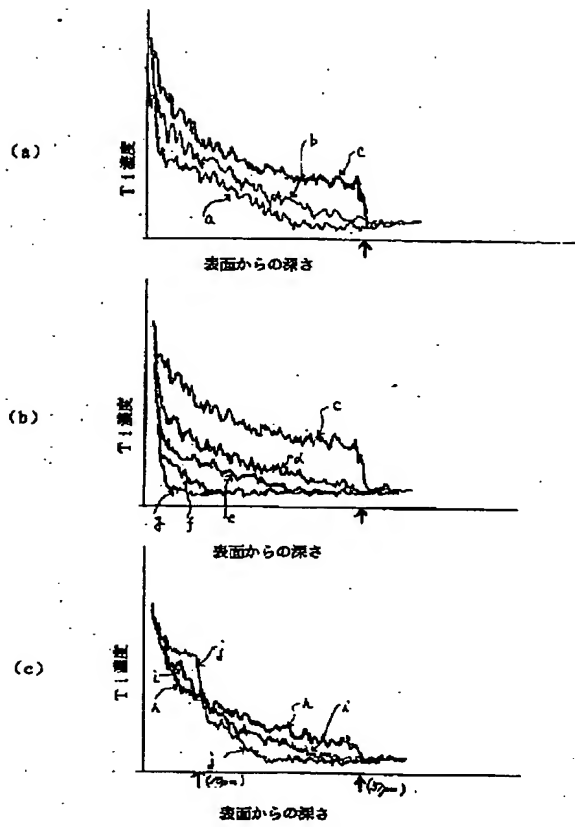
【図 4】



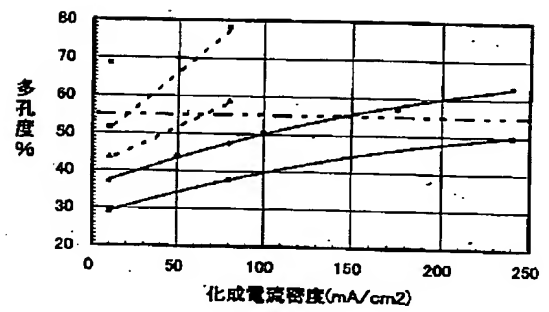
【図 6】



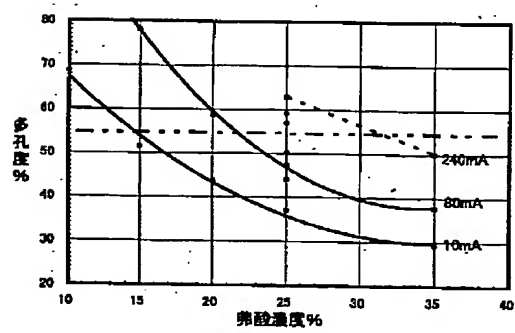
【図 5】



【図 7】



【図 8】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.